

3-бром-N-арилмалеимиды в реакциях гетероциклизации с 1,3-С,N-бинуклеофилами

Сабынин А.Л., Шихалиев Х.С., Романов П.С., Зорина А.В.

Воронежский государственный университет, Университетская пл. д.1.,
Воронеж. E-mail: shikh@online.ru

Показано, что взаимодействие 3-бром-N-арилмалеимидов с 6-амино-2-(R)пиримидин-4(3H)-онами приводит к образованию новых гетероциклических систем (2(R)-6-арил-4a,4b-дигидропирроло[3',4':4,5]пирроло-[2,3-d]пиримидин-4,5,7(6H)-трионов).

Введение

В литературе имеется несколько упоминаний о взаимодействии различных 1,3-С,N-бинуклеофилов с N-арил, N-алкил и незамещенными малеимидами¹⁻⁶.

При этом, в зависимости от условий проведения реакций, авторы сообщают о возможности образования линейных продуктов присоединения C-нуклеофильного центра по двойной связи малеимида по типу реакции Михаэля, или о получении рециклизованных продуктов с участием атома азота бинуклеофила. Также установлено, что аддукты Михаэля могут являться промежуточными в синтезе рециклизованных соединений.

В случае взаимодействия 2-бром-[1,4]нафтохинонов с циклическими C,N-бинуклеофилами^{7,8}, отмечается образование аннелированных по положению 2,3 нафтохинона структур с сохранением кратной связи.

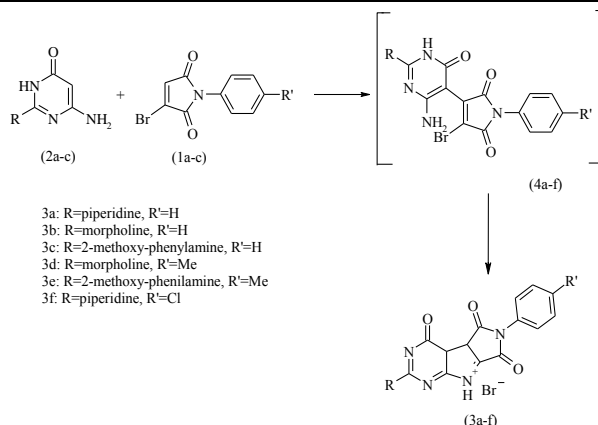
Из за неоднозначности химических превращений в реакциях данного типа, представляет интерес изучение взаимодействия 3-бром-N-арилмалеимидов(1a-c) с 6-амино-2-(R)пиримидин-4(3H)-онами(2a-c), которые ранее не вовлекались в подобные реакции.

Результаты и обсуждение

Установлено, что из нескольких возможных вариантов реализуется присоединение 1,3-бинуклеофильного фрагмента 6-амино-2-(R)пиримидин-4(3H)-онов(2a-c) по двойной связи 3-бром-N-арилмалеимидов(1a-c). При этом, наблюдается неожиданное перераспределение кратных связей, приводящее к образованию (2(R)-6-арил-4a,4b-дигидропирроло[3',4':4,5]пирроло[2,3-d]пиримидин-4,5,7(6H)-трионов)(3a-f), которые были выделены в виде соответствующих гидробромидов.

Логично предположить, что на первом этапе происходит присоединение электроноизбыточного атома углерода по положению C₄ арилмалеимида с последующей циклизацией. Однако, нам не удалось выделить предполагаемые линейные продукты(4a-f) и вопрос о механизме описанной реакции остается открытым.

Для определения структур полученных соединений использовался метод ЯМР¹H-спектроскопии, а также, двумерная спектроскопия NOESY.



В ЯМР¹H-спектрах присутствуют дублеты двух метиновых протонов в области 4,5-4,9 и 5,6-5,8 м.д., а на двумерных спектрах, между ними наблюдаются кросс-пики.

Экспериментальная часть

Продукты(3a-f), были получены при кипячении эквимольных количеств соответствующих 3-бром-N-арилмалеимидов(1a-c) и 6-амино-2-(R)пиримидин-4(3H)-онов(2a-c) в изопропиловом спирте, в течении 2-8 часов. При необходимости проводилась перекристаллизация из диметилформамида. Выходы продуктов 40-85%.

Библиографический список

- 1 Агбальян С.Г., Лулукьян К.К. // *Армянский химический журнал* **1975**. Т. 28. С.328.
- 2 Dobeneck H., Brunner E., Bunke H., Melzner G., Schmidt R., Well E., Sonnenbichler J. // *Liebigs annalitical chemistry* **1981**. Т. 3. С. 410.
- 3 Лулукьян К.К., Агбальян С.Г. // *Армянский химический журнал* **1981**. Т. 34. С.232.
- 4 Shah K.R., Blanton C.Dew. // *Jornal of organic chemistry* **1982**. Т. 47. С. 502.
- 5 Лулукьян К.К., Григорян Р.Т., Агбальян С.Г. // *Армянский химический журнал* **1982**. Т. 35. С.780.
- 6 Nagasaka Tatsuo., Inoue Hitoshi., Ichimura Mayumi., Hamaguchi Fumiko // *Synthesis* **1982**. Т. 10. С.848.
- 7 Murphy W.S., O'Sullivan P.J. // *Tetrahedron Letters* **1992**. Т. 33. С. 531.
- 8 Patrick J.S., Rafael M.P., William S.M. // *Tetrahedron Letters* **1992**. Т. 33. С. 535.